# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-340247

(43)Date of publication of application: 08.12.2000

(51)Int.CI.

H01M 8/06 B01J 35/02 C01B 3/32 H01M 8/02 H01M 8/04 H01M 8/10 // C01B 31/20

(21)Application number: 11-151776

(71)Applicant: DAIHATSU MOTOR CO LTD

(22)Date of filing:

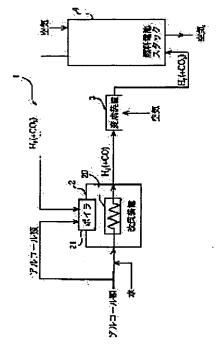
31.05.1999

(72)Inventor: NAKANISHI HARUMICHI

# (54) FUEL CELL SYSTEM, TRANSFORMING METHOD FOR CARBON MONOXIDE GAS IN THIS SYSTEM AND THE SAME METHOD IN MIXED GAS

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a technology for transforming carbon monoxide gas to carbon dioxide gas with a small amount of energy, especially in a fuel cell system using hydrogen produced by reforming a hydrogen containing compound, and a technology for properly transforming carbon monoxide by-produced when reforming the hydrogen containing compound. SOLUTION: This fuel cell system 1 is constituted so that a hydrogen rich fuel gas produced by reforming a hydrogen containing compound by a reformer 2 is supplied to a fuel cell (stack 4) after transforming carbon monoxide gas in the fuel gas to carbon dioxide. This is a method for transforming carbon monoxide gas to carbon dioxide gas in the system 1, the carbon monoxide gas is contacted with a photocatalyst in ultraviolet to be converted in the converting device 3. Preferably, titanium oxide is used as a photocatalyst, and the wavelength of ultraviolet for irradiating the titanium oxide is in a range of 200 nm or less, especially 100 to 150 nm.



# **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

#### (19)日本国特許庁(JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-340247 (P2000-340247A)

(43)公開日 平成12年12月8日(2000.12.8)

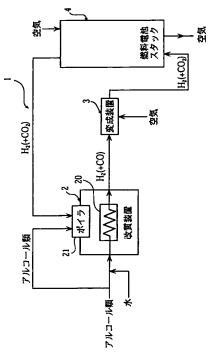
(51) Int.Cl.7	微別記号	FΙ	テーマュート*(参考)
H 0 1 M 8/06		H 0 1 M 8/06	G 4G040
B01J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4G046
C 0 1 B 3/32		C 0 1 B 3/32	A 4G069
H01M 8/02		H 0 1 M 8/02	E 5H026
8/04		8/04	K 5H027
	審査請求	未請求 請求項の数8	OL (全 13 頁) 最終頁に続く
(21)出願番号	特顯平11-151776	(71)出願人 0000029	
(22)出顧日	平成11年5月31日(1999.5.31)	大阪府が (72)発明者 中西 が 大阪府が ツ工業材 (74)代理人 1000863 弁理士 Fターム(参考) 400-	金田市ダイハツ町1番1号 金通 塩田市桃園2丁目1番1号 ダイハ 株式会社内
		5H0:	26 AA06 CC03 CC08

(54) 【発明の名称】 燃料電池システム、この燃料電池システムでの一酸化炭素ガスの変成方法および混合ガス中にお ける一酸化炭素ガスの変成方法

# (57)【要約】

【課題】 小さなエネルギにより一酸化炭素ガスを二酸化炭素ガスに変成する技術、とくに水素含有化合物を改質して得られる水素ガスを利用する燃料電池システムにおいて、水素含有化合物の改質の際に副生する一酸化炭素ガスの適切に変成できる技術を提供する。

【解決手段】 水素含有化合物を改質装置 2 において改質して得られる水素リッチな燃料ガスを、当該燃料ガス中の一酸化炭素ガスを変成装置 3 において二酸化炭素ガスに変成した後に燃料電池40(スタック 4)に供給するように構成された燃料電池システム 1 において、一酸化炭素ガスを二酸化炭素ガスに変成する方法であって、変成装置 3 において、一酸化炭素ガスを、紫外線照射下の光触媒と接触させて変成する。好ましくは、光触媒として酸化チタンを用い、この酸化チタンに照射する紫外線の波長範囲を 2 0 0 n m以下、とくに 1 0 0 ~ 1 5 0 n mとする。



5H027 AA06 BA09 BA17

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水素含有化合物を改質して水素リッチな 燃料ガスを得る改質装置と、燃料ガス中に含まれる一酸 化炭素ガスを二酸化炭素ガスに変成する変成装置と、変 成処理された燃料ガスと酸素含有ガスとの反応により起 電力を生じる燃料電池と、を備えた燃料電池システムで あって、

上記変成装置は、光照射手段と、この光照射手段による 光照射下において、一酸化炭素ガスを二酸化炭素ガスに 変成する触媒活性を示す光触媒と、を有することを特徴 10 とする、燃料電池システム。

【請求項2】 上記燃料電池は、水素ガス用の流路とし ての第1溝部が表面に設けられた第1のプレートと、酸 素ガス用の流路としての第2溝部が表面に設けられ、か つ当該第2溝部が上記第1溝部と対向するようにして配 置される第2のプレートと、上記第1のプレートと上記 第2のプレートとの間に介在するイオン交換膜と、を備 え、かつ、

上記第1のプレートと上記イオン交換膜との間には、水 素ガスを水素イオンと電子に解離する負極触媒部、およ びこのときに生じた電子を集めるための負極集電体が配 置され、

上記第2のプレートと上記イオン交換膜との間には、酸 素ガスを水素イオンおよび電子と反応させる正極触媒 部、およびこの正極触媒部に電子を供給する正極集電体 が配置されている、請求項1に記載の燃料電池システ

【請求項3】 上記負極集電体および上記正極集電体の 周囲を囲むようにして配置された第1ガスケットおよび 第2ガスケットをさらに備えるとともに、上記負極集電 体と上記第1ガスケットとの間の領域に、または上記正 極集電体と上記第2ガスケットとの間の領域には、吸水 性高分子ゲルが充填されている、請求項2に記載の燃料 電池システム。

【請求項4】 上記負極集電体と上記負極触媒部との 間、または上記負極触媒部と上記イオン交換膜との間に は、水素ガスを加湿し、あるいは上記負極触媒部におい て水素ガスから解離された水素イオンを水和するための 給水層が設けられている、請求項2に記載の燃料電池シ ステム。

【請求項5】 上記給水層は、一対の透湿性防水シート の間に吸水材を介在させた構成とされている、請求項4 に記載の燃料電池システム。

【請求項6】 水素含有化合物を改質して得られる水素 リッチな燃料ガスを、当該燃料ガス中に含まれる一酸化 炭素ガスを二酸化炭素ガスに変成した後に燃料電池に供 給するように構成された燃料電池システムにおいて、一 酸化炭素ガスを二酸化炭素ガスに変成する方法であっ て、

媒と接触させて変成することを特徴とする、燃料電池シ ステムにおける一酸化炭素の変成方法。

【請求項7】 上記光触媒は酸化チタンであり、この酸 化チタンに照射される光の波長範囲は200mm以下で ある、請求項6に記載の燃料電池システム。

【請求項8】 一酸化炭素ガスを含む混合ガスを、20 0 n m以下の波長範囲にある紫外線の照射下で酸化チタ ンと接触させることにより、混合ガス中の一酸化炭素ガ スを二酸化炭素ガスに変成することを特徴とする、混合 ガス中における一酸化炭素ガスの変成方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、水素含有化合物か ら得られる水素リッチガスを、この水素リッチガス中の 一酸化炭素ガスを二酸化炭素ガスに変成した後に燃料電 池に供給するように構成された燃料電池システム、この 燃料電池システムでの一酸化炭素ガスの変成方法、およ び混合ガス中における一酸化炭素ガスの変成方法に関す

[0002]

【従来の技術およびその課題】燃料電池は、負極活物質 としての水素を、プラチナ(白金)などの触媒と接触さ せて電子とプロトンに解離した後、このプロトンを正極 活物質としての酸素と反応させて水が得られるという反 応機構に基づいている。すなわち、燃料電池では、負極 側において水素から放出された電子の移動により起電力 が生じるようになされている。

【0003】このような原理に基づけば、化学的エネル ギ変化を直接的に電気エネルギに変換できるため、他の 発電方式に比べて極めてエネルギ効率が高い。このこと は、カルノーサイクルに基づく内燃機関に比べて燃料電 池はエネルギロスがなく、内燃機関の代替手段である電 気自動車用のモータのバッテリとしても有用であること を意味している。そして、燃料電池では、排気ガスが主 として水蒸気であり、内燃機関のように窒素化合物、炭 化水素、一酸化炭素といった有害ガスが排出されること もないため、環境保護の観点からも燃料電池をバッテリ とした電気自動車の実用化が望まれている。

【0004】ところで、燃料電池へ水素を供給する場 合、水素源としては種々のものが考えられる。たとえ 40 ば、高圧でボンベ内に充填された水素ガス、あるいは液 化した状態でボンベに充填された液化水素、水素吸蔵合 金に吸蔵された水素ガスなどの他、メタノールやガソリ ンなどの水素含有化合物を改質して得られる水素ガスを 水素源として使用することもできる。

【0005】しかしながら、ガス状または液状化された 水素をボンベに充填し、これを水素源とする方法では、 何らかの原因でボンベの水素に引火した場合の安全性の 面で問題があり、とくに電気自動車に水素ボンベを搭載 一酸化炭素ガスを、光照射下において活性化された光触 50 することは問題である。このため、このような問題を解

決するための手段を別途講じる必要があり、コスト的な 面でも不利である。水素吸蔵合金を用いる方法では、水 素を充填したボンベを用いる方法よりは安全であるが、 コスト的な面で問題がある。そればかりか、水素吸蔵合 金での最大水素吸蔵量は、合金の全体重量に対して数% と小さい上に、水素吸蔵合金自体の比重が大きいため、 燃料電池を含むシステム自体の軽量化、ひいては電気自 動車の軽量化を図るのが困難となる。したがって、安全 性や軽量化の他、水素スタッドなどのインフラの観点か らは、水素含有化合物の改質して水素ガスを取り出す方 10 法が好ましい。

【0006】水素含有化合物を改質して水素を得る方法 としては、メタノールに水蒸気を接触させる方法やメタ ノールの一部を酸化する方法(部分酸化(燃焼)法)が 一般的であるが、これらの方法では、微量の一酸化炭素 ガスを含む混合ガスとして水素ガスが得られる。通常、 燃料電池の負極において水素から電子を放出させてプロ トンに解離する場合には、上記したように触媒としてプ ラチナ (Pt) が好適に使用される。ところが、プラチ ナは一酸化炭素ガスにより被毒されて活性が徐々に低く 20 なるという問題があるため、一酸化炭素ガスを含んだ混 合ガスを燃料電池に供給することは、プラチナの触媒寿 命を縮めることとなってしまう。

【0007】このため、プラチナの被毒を防止する目的 で、触媒の存在下で混合ガスを160℃程度に加熱して 一酸化炭素ガスを二酸化炭素ガスに変成処理した後に、 処理後の混合ガスを燃料電池に供給する方法が講じられ ている。この方法では、改質して得られた混合ガスを、 燃料電池に供給する前に加熱する必要があることから、 ってしまう。これでは、エネルギ効率が高いという燃料 電池の特質が生かしきれない。また、混合ガス(変成装 置内)が160℃程度に加熱されるまでは一酸化炭素が 十分に二酸化炭素に変成されないことから、システムの 立ち上げ時などのように十分に変成装置内が加熱されて いない状態では、比較的に多量の一酸化炭素がプラチナ と接触し、これによりプラチナが被毒されてしまう。し たがって、加熱による酸化方法では、自動車のバッテリ のように、システムの立ち上げ、立ち下げが繰り返し行 われる状況下において、プラチナの被毒を十分に抑制す 40 ることはできない。

【0008】本発明は、上記した事情のもとで考え出さ れたものであって、小さなエネルギにより一酸化炭素ガ スを二酸化炭素ガスに変成する技術、とくに水素含有化 合物を改質して得られる水素ガスを利用する燃料電池シ ステムにおいて、水素含有化合物の改質の際に副生する 一酸化炭素ガスを適切に変成できる技術を提供すること をその課題としている。

[0009]

【発明の開示】上記の課題を解決するため、本発明で

は、次の技術的手段を講じている。

【0010】すなわち、本発明の第1の側面により提供 される燃料電池システムは、水素含有化合物を改質して 水素リッチな燃料ガスを得る改質装置と、燃料ガス中に 含まれる一酸化炭素ガスを二酸化炭素ガスに変成する変 成装置と、変成処理された燃料ガスと酸素含有ガスとの 反応により起電力を生じる燃料電池と、を備えた燃料電 池システムであって、上記変成装置は、光照射手段と、 この光照射手段による光照射下において、一酸化炭素ガ スを二酸化炭素ガスに変成する触媒活性を示す光触媒 と、を有することを特徴としている。

【0011】水素含有化合物としては、有機化合物およ び無機化合物のいずれをも好適に採用することができる が、システム全体のエネルギ効率を考慮した場合、比較 的に小さなエネルギ (低温) で改質できる化合物を採用 するのが好ましい。

【0012】有機化合物としては、炭化水素の他、炭化 水素を主成分とする天然ガスや石油、あるいは炭化水素 を母体とし、水素原子の一部を酸素官能基で置換した誘 導体、窒素官能基で置換した誘導体、あるいは硫黄官能 基で置換した誘導体などが挙げられる。酸素官能基で置 換した誘導体としては、アルコール、フェノール、アル デヒド、カルボン酸、ケトン、エーテルなどが挙げら れ、窒素官能基で置換した誘導体としては、ニトロ化合 物やアミンなどが挙げられ、硫黄官能基により置換した 誘導体としては、チオールやスルホン酸などが挙げられ る。一方、無機化合物としては、炭酸、アンモニアやヒ ドラジンなどが挙げられる。

【0013】改質装置における水素含有化合物の改質に 燃料電池を含めたシステム全体のエネルギ効率が悪くな 30 は、水素含有化合物を水蒸気に接触させて一酸化炭素と 水素に変化させる水蒸気改質法や、水素含有化合物の一 部を燃焼させて一酸化炭素と水素とを得る部分酸化(部 分燃焼) 法などが好適に採用される。水蒸気改質法を採 用する場合には、通常、改質装置は、耐熱金属製の反応 管内にCu-Zn触媒やNi系触媒などを充填した構成 とされ、前者の触媒を採用する場合には250~300 ℃程度に、後者の触媒を採用する場合には800~90 0℃程度に加熱した状態で水素含有化合物の改質が行わ

> 【0014】変成装置は、上記したように少なくとも光 照射手段と光触媒とを有しており、これらが適宜の変成 反応器内に収容された構成とされる。

【0015】光照射手段としては、使用される光触媒が 高い活性を示す波長範囲の光を照射できるものであれば よく、光触媒の種類に応じて、ブラックライトなどの紫 外線ランプ、ナトリウムランプ、水銀ランプ、キセノン ランプ、白熱灯(タングステンランプ)、冷陰極管、白 色蛍光灯などの他、適宜の光源からフィルターなどを介 して所定波長の光を取り出すように構成された光源装置 50 であってもよい。

5

【0016】光触媒としては、たとえば酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化バナジウムや酸化ジルコニウムなどが挙げられる。これらの光触媒のうち、酸化力の強さ、安定性およびコスト的な面などを考慮すれば、酸化チタンが最も好適に採用される。

【0017】これらの触媒は、通常、適宜の担体に担持させた状態で変成反応器内に収容される。担体としては、たとえば金属製のメッシュ(金網など)、コージェライト製または金属製のハニカム担体、金属板、セラミック板や樹脂板などが挙げられる。担体に光触媒を担持させる方法としては、たとえばゾル・ゲル法やバインダ法が挙げられる。

【0018】ゾル・ゲル法は、光触媒の前駆体を含む液体原料(ゾル)を担体表面に塗布した後にこれを乾燥させてゲル状とし、さらに500℃以上で焼成する方法である。液体原料としては、たとえばチタニウムアルコキシドやチタニウムキレートなどの有機系チタン溶液が挙げられる。

【0019】バインダ法は、たとえば光触媒をバインダ樹脂と混練した後に、これを担体表面にコーティングし 20 た後に、バインダ樹脂を固化ないし硬化させる方法である。バインダ樹脂としては、シリカや水ガラスなどの無機系、あるいはシロキサン結合を持つシリコーンなどの有機系のものが挙げられる。また、バインダとして機能するアモルファス型過酸化チタン(TiO3)を担体に接着した後に、過酸化チタンを200℃以上に加熱して酸化チタンの光触媒層に相変化させる方法を採用してもよい。

【0020】さらに、担体に光触媒を担持させる別の方法としては、有機溶媒などによって光触媒の粉末をスラリー状とし、このスラリーを担体に付着させた後に、熱処理によって有機溶媒を蒸発させて担持させたり、さらに熱処理を行って光触媒を焼結させる方法が挙げられる

【0021】また、チタン原料を含む溶液を利用して、 適宜の担体に光触媒を固定化するようにしてもよい。チ タン原料を含む溶液としては、たとえばチタニウムアル コキシド(エトキシドやプロポキシドなど)、チタニウ ムキレート、四塩化チタン、硝酸チタニル、あるいは硫 酸チタニルなどを有機溶媒や水に溶解させたものが挙げ られる。

【0022】もちろん、金属チタンやチタン合金などの表面を酸化して二酸化チタンなどの光触媒層を形成して もよい

【0023】燃料電池は、通常の電池と同様に正極、負極および電解質を有しているとともに、その電解質の種類により、アルカリ型、固体高分子型、リン酸型、溶融炭酸塩型および固体酸化物型などに大別できるが、本発明ではいずれの形態の燃料電池をも好適に採用することができる。

0 【0024】とくに、本発明においては、電解質として 固体高分子が採用された固体高分子型の燃料電池が好適

に採用され、その構成を例示すれば以下の通りである。 すなわち、燃料電池としては、水素ガス用の流路として の第1溝部が表面に設けられた第1のプレートと、酸素 ガス用の流路としての第2溝部が表面に設けられ、かつ 当該第2溝部が第1溝部と対向するようにして配置され る第2のプレートと、第1のプレートと第2のプレート との間に介在するイオン交換膜と、を備え、かつ、第1 のプレートとオン交換膜との間に、水素ガスを水素イオ ンと電子に解離する負極触媒部、およびこのときに生じ た電子を集めるための負極集電体が配置され、第2のプ レートと上記イオン交換膜との間に、酸素ガスを水素イ オンおよび電子と反応させる正極触媒部、およびこの正 極触媒部に電子を供給する正極集電体が配置された構成

【0025】第1のプレートおよび第2のプレートは、これらのプレートの間に電池として機能する領域を規定し、また確保するために設けられるばかりか、水素ガスや酸素ガスを供給する際に利用されるものであるから、耐熱性に優れ、機械的強度の高い材料、たとえば各種の金属や合金(チタン、ステンレス鋼やチタン合金など)によって形成される。

のものが好適に採用される。

【0026】イオン交換膜は、水素イオンを選択的に通過させるものであり、具体的には、ポリスチレン系の陽イオン交換膜、たとえばペルフルオロスルホン酸ポリマーが好適に使用される。このポリマーは、水により湿潤した場合にプロトン導電性を示すものであり、負極触媒部において水素ガスの解離により生じたプロトン(水素30 イオン)は水和した状態で透過し、正極触媒部に移動するようになされている。なお、イオン交換膜の厚みは、たとえば0.13~0.25mm程度に設定される。

【0027】負極触媒部は、供給された水素ガスを電子とプロトン (水素イオン) に解離する機能を有し、正極触媒部は、電子、プロトン (水素イオン) および酸素ガスを反応させて水を生成する機能を有している。

【0028】負極触媒部および正極触媒部は、たとえば 多孔質担体に触媒粉末を担持させたものとして構成して もよく、またイオン交換膜の表面に直接的に形成しても よい。後者の場合、たとえば触媒粉末を担持した担体と しての炭素粉末を有機溶剤によりペースト状とし、ある いは触媒と炭素粉末との混合物を有機溶剤によりペース ト状としたものをスクリーン印刷などの手法によりイオ ン交換膜上に塗布し、溶剤成分を蒸発させることによっ て形成される。また、フッ素樹脂製などの撥水シート上 に、スクリーン印刷・乾燥などの手法により触媒層を形 成した後に、これをイオン交換膜上に熱転写して各触媒 部としてもよい。

【0029】なお、負極触媒部では、水素ガスを水素イ 50 オンと電子に解離する必要があることから、当該触媒部

40

填されている。

を構成する触媒としては、たとえば白金、金、ニッケ ル、炭化タングステンなどが採用される。一方、正極触 媒部では、酸素ガスを水素イオンや電子と反応させてる 必要があることから、当該触媒部を構成する触媒として は、たとえば白金、金、銀、ロジウムなどが採用され

【0030】負極集電体は、水素ガスを通過させてこれ を負極触媒部まで達するようし、また負極触媒部におい て生じた電子を集める機能を有する。一方、正極集電体 は、酸素ガスを通過させてこれを正極触媒部にまで達す るようにし、また正極触媒部に電子を供給する機能を有 する。このため、負極集電体および正極集電体は、適当 な多孔度を持ち、かつ良好な電子導電体であることが要 求される。もちろん、機械的強度に優れ、電解質に侵さ れにくいことも要求される。このような要求を充足する 集電体の構成材料としては、炭素系素材(カーボンブラ ックなどの炭素粉末、黒鉛、炭素繊維など)、ニッケ ル、ニッケルークロム合金、ニッケルーコバルト合金、 銀、チタン、タンタル、酸化物半導体などが挙げられ る。なお、電解質として固体高分子であるイオン交換膜 20 を用いる場合には、炭素系素材が好適に採用される。

【0031】第1ガスケットおよび第2ガスケットは、 イオン交換膜と各プレートとの間の封止状態、ひいては 各プレート間の封止状態を確実ならしめるために使用さ れるものであり、たとえば薄状に加工された絶縁性を有 するゴムなどが採用される。なお、各ガスケットの厚み は、各集電体の厚みと同程度もしくはそれよりも若干厚 めに形成される。

【0032】なお、燃料電池システムにおける燃料電池 の個数は、燃料電池システムに求められる発電能力に応 30 じて決定すればよく、たとえば複数の燃料電池を直列的 に積層して燃料電池スタックとし、これを燃料電池シス テムに組み込んでもよい。燃料電池を直列的に積層する 場合には、隣り合う燃料電池どうしで同一のプレートを 共用してもよい。この場合、共用するプレートの一面側 には水素ガスの流路としての第1溝部が設けられ、他面 側には酸素ガスの流路としての第2溝部がそれぞれ設け られる。また、各プレートの各々の第1溝部どうし、お よび第2溝部どうしをそれぞれ連通させ、一カ所から水 素ガスを供給すれば各プレートの全ての第1溝部に水素 ガスが流通し、同様に、一カ所から酸素ガスを供給すれ ば各プレートの全ての第2溝部に酸素ガスが流通するよ うに構成してもよい。さらに、共用するプレートを、導 体により構成するとともに、一方の燃料電池の正極集電 体および他方の燃料電池の負極集電体の双方に導通する ように構成してもよい。この構成では、他方の燃料電池 の負極集電体に集められた電子が、共用するプレートを 介して一方の燃料電池の正極集電体に供給され、この電 子が一方の燃料電池の正極触媒部における水の生成反応 に寄与することとなる。

【0033】好ましい実施の形態においてはさらに、上 記負極集電体および上記正極集電体の周囲を囲むように して配置された第1ガスケットおよび第2ガスケットを さらに備えるとともに、上記負極集電体と上記第1ガス ケットとの間の領域に、または上記正極集電体と上記第 2ガスケットとの間の領域には、吸水性高分子ゲルが充

【0034】先にも述べた通り、正極触媒部において は、酸素ガスが、水素イオンや電子と反応して水を生成 するが、この水の一部は、イオン交換膜において吸収さ れ、また各プレートの第1溝部や第2溝部、とくに第2 のプレートの第2溝部に溜まってしまう。イオン交換膜 において水が吸収された場合には、イオン交換膜が膨張 するが、このとき、イオン交換膜に隣接した領域に隙間 があれば、この隙間に膨張したイオン交換膜の一部が入 り込んでしまう。上記した構成の燃料電池では、集電体 の周りを囲むようにしてガスケットが配置されている が、この構成では集電体の周りにおける当該集電体とガ スケットとの間の領域に生じた隙間を完全に無くすこと は難しく、この隙間に膨張したイオン交換膜が入り込ん でしまう。そして、イオン交換膜における水分量は一定 でないため、水分量の変化によってイオン交換膜の膨張 ・収縮が繰り返されることとなり、膨張時において上記 した隙間に入り込んでしまうイオン交換膜の特定部分 は、波打ったような、しわがよったような状態となって 強度が低下し、その部位からの破損が通常ひんぱんに起 こり大きな問題である。方、各プレートの溝部に水が溜 まった場合には、水素ガスや酸素ガスの流通の妨げとな り、燃料電池において所望通りに起電力を生じさせるこ とができなくなる。

【0035】このような問題に対して本発明では、集電 体の周りにおける当該集電体とガスケットとの間の領域 に吸水性高分子ゲルを充填する構成を採用している。こ の構成では、イオン交換膜が膨張する状態においては吸 水性高分子ゲルも同時に膨張し、吸水性高分子ゲルによ って上記した隙間が埋められてしまう。このため、イオ ン交換膜が膨張したとしても、上記した隙間にイオン交 換膜の特定部分が入り込んでしまうこともないため、た とえイオン交換膜の膨張・収縮が繰り返されたとして も、イオン交換膜の強度がさほど低下することもない。 また、反応により生じた水は、イオン交換膜ばかりでな く、吸水性高分子ゲルにおいても吸収されるため、各プ レートの溝部に水が溜まってしまうことが、ある程度は 回避される。

【0036】なお、吸水性高分子ゲルとしては、ポリア クリル酸ナトリウム架橋体などが挙げられる。

【0037】好ましい実施の形態においてはまた、負極 集電体と負極触媒部との間、または負極触媒部とイオン 交換膜との間には、負極触媒部に供給される水素ガスを 50 加湿し、あるいは上記負極触媒部において水素ガスから

解離した水素イオンを水和するための給水層が設けられている。

【0038】上記構成によれば、イオン交換膜に達した 水素イオンは給水層の水分によって水和されている。イ オン交換膜内を水素イオンが移動する際は、ヒドロニウ ムイオン (H₃ O⁺ ) の形態となっていることが必要で あるため、イオン交換膜に達した時点で水和されていれ ば、イオン交換膜の湿潤状態に関係なく、水素イオンは 確実にイオン交換膜を透過することができる。そして、 正極触媒部に達して電子や酸素ガスと反応して水を生成 10 する。正極触媒部において生成された水は、本来不要な ものであるばかりか、各プレートの第1溝部や第2溝部 に溜まって、水素ガスや酸素ガスの流通を妨げるもので あるのは上述した通りである。ところが、給水層の水分 が消費されれば、その不足分として、正極触媒部におい て生成した水を利用することができる。つまり、イオン 交換膜を介して給水層に水分が供給されることとなり、 正極触媒部において生成した水の一部が給水層に蓄えら れ、これによりガス流通を妨げるといった不具合をある 程度回避することができる。また、給水層の存在により 水素イオンが水和されることから、燃料電池に供給され る水素ガスを予め加湿しておく必要がない。すなわち、 水素ガスを加湿するための加湿器を別途設ける必要がな く、燃料電池システムの小型に貢献するばかりか、コス ト低減をも図ることができる。

【0039】ここで、給水層としては、たとえば一対の透湿性防水シートの間に吸水材を介在させた構成が挙げられるが、水素イオンを適切に水和(たとえば1水和物)させるとともに、反応により生じた水を給水層に供給(拡散)できるようにするためには、その厚みは、た 30とえば10μm以下とされる。また、この構成の給水層の概念には、透湿性防水シートによって袋(収容体)を形成し、この袋内に吸水材を収容した形態も含まれる。

【0040】なお、透湿性防水シートとしては、基布の 一面または両面に、微多孔質の樹脂フイルムをラミネー トしたり、あるいは微多孔質樹脂をコーティングしたも のの他、高密度織物などが挙げられる。

【0041】上記基布としては、ポリエステルやナイロンが好適に採用され、微多孔質の樹脂としては、たとえば四フッ化エチレン重合体などのフッ素系樹脂やポリウレタン系樹脂などが好適に採用される。

【0042】 高密度織物は、1 デニール以下の極細繊維を用いて高密度に織り上げたもの、さらにそれに高収縮加工を施したものであり、糸と糸の間の隙間は $7 \mu m$ 程度とされる。

【0043】また、吸水材としては、たとえば吸水性高分子ゲルとして例示したものと同様な高分子が好適に使用される。

【0044】本発明の第2の側面によれば、水素含有化合物を改質して得られる水素リッチな燃料ガスを、当該 50

燃料ガス中の一酸化炭素ガスを二酸化炭素ガスに変成した後に燃料電池に供給するように構成された燃料電池システムにおいて、一酸化炭素ガスを二酸化炭素ガスに変成する方法であって、一酸化炭素ガスを、光照射により活性させた光触媒と接触させて変成することを特徴とする、燃料電池システムにおける一酸化炭素の変成方法が提供される。

【0045】先にも述べたように、水素含有化合物を改質して水素リッチな混合ガスを得、これを燃料電池に供給するように構成された燃料電池システムでは、改質の際に副生される一酸化炭素を変成する必要がある。そして、本発明では、従来のように加熱により一酸化炭素の変成を行うのではなく、光触媒を用いて一酸化炭素の変成を行うようになされている。すなわち、従来の変成方法のようにCu系の触媒などを用いて一酸化炭素を160~300℃程度にまで加熱する必要はなく、紫外線などの光照射下で光触媒を常温で活性化させ、この状態の光触媒に一酸化炭素を接触させることにより変成が行われる。

【0046】光触媒への光の照射は、たとえば紫外線ランプなどの光源によって行われることから、一酸化炭素を連続的に160℃程度にまで加熱する場合に比べれば、光源を継続的に点灯させて光触媒に光を照射し続けるほうが変成装置において消費されるエネルギは格段に小さい。もちろん、光触媒は常温で活性化されるために光照射以外にエネルギを供給する必要もない。このため、一酸化炭素の変成を光触媒を用いて行う燃料電池システムでは、加熱による変成方法を採用した従来の燃料電池システムに比べて、システム全体としてのエネルギロスが少なくなり、エネルギ効率が改善される。

【0047】また、光触媒を用いる方法では、光を照射 (光源をオン) するだけで、一酸化炭素を変成することができる。すなわち、従来の変成方法のように、システムの立ち上げ時から混合ガス (変成装置内) が所定温度に達するまでの間において十分に一酸化炭素が変成されないといった事態は生じず、システムの立ち上げと同時に一酸化炭素の変成を確実に行うことができる。

【0048】ここで、光触媒としては、本発明の第1の側面において記載したのと同様なものを例示することができるが、とくに酸化チタンが好適に使用される。照射する紫外線の波長は、200nm以下とするのが好ましく、とくに光触媒として酸化チタンを使用する場合には、 $100\sim200nm$ の波長範囲、さらに好ましくは $100\sim150nm$ の波長範囲の紫外線を照射するのが好ましい。

【0049】光触媒としての酸化チタンに対して、上記したの波長範囲の紫外線を照射するのが好ましいのは、 次の理由によるものである。すなわち、上記した波長範囲よりも小さい波長の紫外線を酸化チタンに照射した場合には、酸化チタンの酸化力(活性)があまりに大き過

ぎるために、一酸化炭素ガスばかりでなく、燃料電池に おいて本質的に必要とされる水素ガスまでもが酸化され てしまうおそれがあるからである。一方、上記した波長 範囲よりも大きな波長の紫外線を酸化チタンに照射した 場合には、酸化チタンの酸化力(活性)が小さいために 一酸化炭素ガスを十分に二酸化炭素に酸化(変成)でき ないからである。

【0050】このように、光触媒として酸化チタンを採 用した場合には、酸化チタンに照射する紫外線の波長範 囲を選択することによって、一酸化炭素を選択的に、し かも効率良く二酸化炭素に変成することができる。

【0051】もちろん、酸化チタンに所定波長の紫外線 を照射した状態において一酸化炭素を変成するという技 術思想は、燃料電池システムにおける一酸化炭素の変成 方法ばかりでなく、一酸化炭素を含む混合ガスの中から 一酸化炭素を選択的に変成する方法として広く一般的に 適用することができる。

【0052】すなわち、本発明の第3の側面において は、一酸化炭素ガスを含む混合ガスを、200nm以下 の波長範囲にある紫外線の照射下で酸化チタンと接触さ せることにより、混合ガス中の一酸化炭素ガスを二酸化 炭素ガスに変成することを特徴とする、混合ガス中にお ける一酸化炭素ガスの変成方法が提供される。

【0053】好ましくは、光触媒に照射すべき紫外線の 波長範囲は100~200nmとされ、さらに好ましく は100~150nmの波長範囲とされる。

【0054】本発明のその他の特徴および利点は、以下 に行う詳細な説明によって、より明らかとなろう。

[0055]

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形 態を、図面を参照して具体的に説明する。なお、図1は 燃料電池システムを表すブロック図、図2は燃料電池が 直列的に集合した燃料電池スタックの全体斜視図、図3 は燃料電池の分解斜視図、図4は燃料電池を構成するプ\*

 $C_1H_1OH_1O \rightarrow 2CO+4H_2$ 

(2)  $CO+H_1O \rightarrow CO_1+H_2$ 

 $CO+3H_1 \rightarrow CH_1+H_2O$ 

【0060】すなわち、触媒の作用によりエタノールと (1))。この反応が改質器20内での主反応である。こ の主反応により生じた一酸化炭素の大部分は、水蒸気と 反応して二酸化炭素と水素となり(反応式(2))、ま た水素と反応してメタンと水となる(反応式(3))。 つまり、改質装置2では、エタノールが水蒸気改質され た結果、微量の一酸化炭素の他、メタンや二酸化炭素を 含む水素リッチな燃料ガスが得られる。

【0061】変成装置3は、図面上には表されていない が、紫外線ランプと、紫外線照射下において酸化反応に 対する高い触媒活性を示す触媒部と、を有している。紫 50 をほとんど酸化することなく、一酸化炭素ガスを選択的

\*レートの対角線に沿って、当該燃料電池を断面したとき の断面図である。また、本実施形態では、水素含有化合 物としてたとえばアルコール類が用いられ、燃料電池の 電解質として固体高分子が用いられた燃料電池システム について説明する。

12

【0056】図1に示したように、燃料電池システム1 は、メタノールやエタノールなどのアルコール類を改質 して水素リッチな燃料ガスを得る改質装置2と、燃料ガ スに含まれる一酸化炭素ガスを二酸化炭素ガスに変成す る変成装置3と、水素ガスと酸素ガスとの反応により起 電力を得る燃料電池40が直列的に集合した燃料電池スタ ック4と、を備えて大略構成されている。

【0057】改質装置2では、たとえば水蒸気改質法に より、アルコール類が水素リッチな混合ガスとされる。 具体的には、改質装置2は、アルコール類を改質するた めの触媒が充填された改質器20と、この改質器20内を、 当該改質器20に供給されるアルコール類の改質に適した 温度に加熱する加熱器21と、を有している。触媒として は、たとえばCu-Zn触媒やNi系触媒などが挙げら 20 れ、これらの触媒は、通常、金網やハニカム担体などに 担持させた状態で改質器20内に充填されている。加熱器 21としては、たとえばボイラが用いられ、この加熱器21 では、Cu-Zn触媒を用いる場合には約250~30 0℃に、Ni系触媒を用いる場合には約800~900 ℃に改質器20内が加熱される。なお、加熱器21としてボ イラが用いられる場合には、燃料電池スタック4におい て消費されなかった水素ガスや原料エタノールの一部が ボイラ燃料として使用される。

【0058】このような構成とされた改質装置2内が加 熱器21により所定温度にまで加熱され、たとえばアルコ ール類としてのエタノールと水蒸気とが所定のモル比で 供給された場合には、以下に示す反応が起こる。

[0059]

【化1】

(1)

(3)

外線ランプとしては、少なくとも200nm以下、とく 水蒸気が反応して一酸化炭素と水素が生成する(反応式 40 に100~150nmの波長範囲の紫外線を照射可能な ものが好適に使用される。触媒部は、たとえば光触媒と しての酸化チタンが金網などの担体に担持された構成と されている。

> 【0062】この変成装置3には、改質装置2において 得られた微量の一酸化炭素を含む混合ガスが、空気とと もに供給され、紫外線照射により活性化された光触媒の 触媒作用により一酸化炭素ガスが二酸化炭素ガスに空気 酸化(変成)される。このとき、光触媒に照射すべき紫 外線の波長を上記した波長範囲に設定すれば、水素ガス

13

に変成(酸化)することができる(この点についは、後に説明する実施例において裏付けられる)。

【0063】燃料電池スタック4は、図2に示したように隣り合う燃料電池40どうしで同一プレート41,42を共用するようにして複数の燃料電池40が直列的に並べられた状態で、エンドプレート4A,4Bの間にボルト締めにより挟持された格好とされており、一方のエンドプレート4A側と他方のエンドプレート4B側とが4つの連通孔4a~4dを介して連通している。

【0064】各燃料電池40は、図3および図4に示したように第1のプレート41および第2のプレート42と、これらのプレート41,42の間に介在するイオン交換膜43と、このイオン交換膜43と第1のプレート41または第2のプレート42との間に介在する負極集電体44または正極集電体45と、負極集電体44または正極集電体45の周りを囲むようにして配置された第1ガスケット47または第2ガスケット48と、負極集電体44や第1ガスケット47とイオン交換膜43との間に挟まれる給水層46と、を備えて大略構成されている。

【0065】各プレート41,42は、全体がたとえばステ ンレス鋼などの導体よって形成されており、四隅のそれ ぞれには、厚み方向に貫通する第1から第4貫通孔41a ~41 d, 42 a~42 d が設けられている。そして、各プレ ート41,42における一面41A,42A側には、図3におけ る左右方向に延びる複数の個別溝部41 e, 42 e が上下方 向に並べぶようにして形成されており、各個別溝部41 e, 42 e の一端部どうしが上下方向に延びる第1共通溝 部41 f, 42 fによって、他端部どうしが第2共通溝部41 g, 42gによってそれぞれ繋げられている。第1共通溝 部41 f. 42 f は、対角配置された第1および第2貫通孔 41 a, 41 b, 42 a, 42 b のうちの第1 貫通孔41 a, 42 a に連通しており、第2共通溝部41g, 42gは、第2貫通 孔41 b, 42 b に連通している。各プレート41, 42の他面 41B, 42Bにも、図面上に明確に表れていないが、一面 41A, 42A側と同様な個別溝部および共通溝部がそれぞ れ形成されており、各共通溝部が第3貫通孔41c, 42c または第4貫通孔41 d, 42 d に連通している。つまり、 各プレート41, 42の一面41A, 42A側に酸素ガス用の流 路が形成され、他面側41B, 42B側に水素ガス用の流路 が形成されて、隣り合う燃料電池40どうしで一枚のプレ ート41,42を共用できるようになされている。なお、各 燃料電池40がスタック4を構成する状態では、第1およ び第2のプレート41, 42の第1貫通孔41a, 42a どうし が同軸上に位置し、同様に、第2ないし第4貫通孔41b ~41 d, 42 b ~42 d も同軸上に位置するようにして第1 および第2のプレート41,42が配置される。

【0066】イオン交換膜43は、その四隅に第1および 第2のプレート41,42の第1から第4貫通孔41a~41 d,42a~42dに対応して4つの貫通孔43a~43dが形 成されている。そして、イオン交換膜43の両面のそれぞ50

れには、負極触媒部43Aおよび正極触媒部43Bが形成されている。

【0067】負極触媒部43Aは、たとえば炭素粒の表面にプラチナを担持させた触媒粒で構成された多孔質層とされており、水素分子や水素イオンが通過可能とされている。この負極触媒部43Aでは、供給された水素ガスが、水素イオンと電子に解離される。一方、正極触媒部43Bは、たとえば炭素粒の表面にプラチナとロジウムとを共存担持させた触媒粒で構成された多孔質層とされており、酸素分子が通過可能とされている。この正極触媒部43Bでは、酸素ガスが、水素イオンおよび電子と反応して水が生成される。

【0068】イオン交換膜43は、プロトン導電性を示すものであり、水素イオンを選択的に通過させるものである。このイオン交換膜43としては、たとえばポリスチレン系の陽イオン交換膜であるペルフルオロスルホン酸ポリマーが採用されるが、このポリマーは、水により湿潤した場合に導電性を示し、水素イオンが水和した状態で通過する。

【0069】負極集電体44は、負極触媒部43Aにおいて水素ガスから解離した電子を集めて燃料電池40の外部に取り出せるようにし、また供給された水素ガスが負極触媒部43Aに達するように水素ガスを通過させるものである必要があることから、たとえば炭素系素材によって多孔質体として形成される。正極集電体45は、外部から電子を受け取って、この電子を正極触媒部43Bに供給できるようにし、また供給された酸素ガスが正極触媒部43Bに達するように酸素ガスを通過させる必要があることから、負極集電体44と同様に、たとえば炭素系素材によって多孔質体として形成される。

【0070】第1および第2ガスケット47,48は、イオン交換膜43と第1または第2のプレート41,42との間の封止状態、ひいては隣り合うプレート41,42どうしの封止状態を高めるためのものである。全体形状としては、その中央部には集電体44(45)の面積よりも大きな開口47A,48Aが設けられた矩形枠状とされており、枠隅には、第1および第2のプレート41,42の各貫通孔41a~41d,42a~42dに対応した部位に貫通孔47a~47d,48a~48dが設けられている。そして、その厚みは、集電体44,45と同程度またはそれよりも若干大きくなされている。したがって、燃料電池40を構成した状態では、ガスケット47,48が集電体44,45の周りを囲んでおり、集電体44,45の周りには、当該集電体44,45とガスケット47,48の間に隙間が形成される。

【0071】本実施形態では、この隙間に、たとえばポリアクリル酸架橋体などの吸水性高分子ゲル49A,49Bが充填されている。この高分子ゲル49A,49Bは、水分量が大きくなれば膨張し、小さくなれば収縮するものである。したがって、正極触媒部43Bにおいて水が生成された場合には、その水の一部は吸水性高分子ゲル49A,

49日において吸収される。このため、各集電体44,45の 周りにおいて、集電体44,45とガスケット47,48との間 に形成される隙間が、膨張した高分子ゲル49A, 49Bに よって充たされることとなる。つまり、水を吸収して膨 張したイオン交換膜43が当該隙間に入り込んでしまうと もなく、これによりイオン交換膜43にしわがよるなどし て強度が低下してしまうことが適切に回避され、また正 極触媒部43日において生じた水が高分子ゲル49A,49日 によってある程度は除去される。

【0072】給水層46は、たとえば一対の透湿性防水シ ート46Bの間に吸水材46Aを介在させた構成とされてお り、その四隅には、各プレート41, 42の貫通孔41 a~41 d, 42 a ~42 d に対応する部位に、貫通孔46 a ~46 d が 形成されている。また、負極触媒部43Aで生じた電子を 負極集電体44へ送るのを妨げないように、カーボン製や 金属製などの導体パス46 e が複数形成されている。この 給水層46は、これを通過する水素ガスを加湿し、また負 極触媒部43Aで生じた水素イオンを水和する役割を果た すものである。したがって、燃料電池40内に給水層46を 設ければ、燃料電池40の外部において水素ガスを加湿し 20 てから水素ガスを燃料電池40内に送り込む必要はないと いった利点が得られる。

【0073】以上の構成とされた燃料電池40では、イオ ン交換膜43、給水層46および各ガスケット47,48の各部 材には、各プレート41, 42に形成された貫通孔41 a ~41 d, 42a~42dに対応して、各々に貫通孔が形成されて いる。したがって、図4に良く表れているように、燃料 電池40の状態では、各部材に設けられた貫通孔どうしが 繋がっており、燃料電池スタック4の状態においても、 各部材の貫通孔どうしが繋がって、エンドプレート4 A, 4Bの外部にまで通じる第1から第4連通孔4a~ 4 dを形成している(図2参照)。これらの連通孔4 a ~4dのうち、対角に位置する第1および第2連通孔4 a. 4 b は、各プレート41, 42の一面41A, 42A側に設 けられた個別溝部41 e, 42 e ないし共通溝部41 f, 42 f. 41g. 42gとそれぞれ連通しており(図4参照)、 残りの2つの連通孔4 c, 4 dは、図面上には明確に表 れていないが他面41日,42日側に設けられた個別溝部な いし共通溝部とそれぞれ連通している。

【0074】つまり、燃料電池スタック4の外部から、 40 他方のエンドプレート4B側を入り口として、第3およ\*

【化2】

(5)  $H^+ + H, O \rightarrow H, O^+$ 

30

 $4H, O^+ + O, + 4e^- \rightarrow 6H, O$ (6)

 $\mathbf{H}_{\bullet} \rightarrow 2 \mathbf{H}^{+} + 2 \mathbf{e}^{-}$ 

(9)

10

【0078】以上に説明した燃料電池スタック4では、 1の燃料電池40の負極集電体44に集められた電子は、隣 の燃料電池40の正極集電体45に供給される。その結果、 隣の燃料電池40の負極側では、さらに加算された多くの 電子を生成できる。このように、燃料電池スタック4内 50 において、外部回路で電気エネルギとして取り出され

\*び第4連通孔4c, 4dのいずれか一方または双方から 水素ガスを供給すれば、全てのプレート41,42の他面41 B, 42B側の個別溝部や共通溝部に水素ガスが通じされ る。そして、一方のエンドプレート4A側からは、余剰 の水素ガスが排出されるが、この水素ガスは、図1に良 く表れているように改質装置2のボイラ21の燃料として 供給される。また、第1および第2貫通孔4a, 4bの いずれか一方または双方から酸素ガスを供給すれば、全 てのプレート41, 42の一面41A, 42A側の個別溝部41 e, 42eや共通溝部41f, 41g, 42f, 42gに酸素ガス が通じられる。なお、酸素ガスは、通常、空気の状態で 供給される。

【0075】各燃料電池40においては、たとえば第3連 通孔4cや第4連通孔4dを通過する水素ガスの一部が 第1プレート41の他面41B側に形成された個別溝部や共 通溝部に供給され、この水素ガスが負極集電体44および 給水層46を通過する。給水層46を通過した水素ガスは、 加湿状態とされるとともに負極触媒部43Aで水素イオン と電子に解離される(下記反応式(4))。

【0076】この反応の際に生じた電子は、負極集電体 44に集められるが、この電子は第1のプレート41を介し て当該第1のプレート41を共用する隣の燃料電池40の正 極集電体45に供給される(図2参照)。一方、負極触媒 部43Aにおける反応の際に生じた水素イオンは、給水層 46からの水分によって水和され(下記反応式(5))、 水和物の状態でイオン交換膜43を通過して正極触媒部43 Bに移動する。この正極触媒部43Bにはさらに、第2の プレート42を共用する隣の燃料電池40の負極集電体44か ら電子が供給され、また第3連通孔4 c や第4連通孔4 dを通過する空気(酸素ガス)の一部が第2プレート42 の一面42A側に形成された共通溝部42g, 42f、個別溝 部42 e および正極集電体45を介して供給される。このよ うにして酸素ガス、電子および水素イオンが供給された 正極触媒部43Bでは、これらが反応して水が生成する (下記反応式(6))。なお、このとき生じた水の一部 は、イオン交換膜43を逆拡散して、給水層46や吸水性高 分子ゲル49A、49Bの他、イオン交換膜43において吸収

[0077]

される。

に電子の流れができ、最下流に位置する燃料電池40の負 極集電体44には、最大数の電子が集められる。これらが 外部回路を経由して、電子の流れ方向の最上流に位置す る燃料電池40の正極集電体45に供給されるが、この過程

(4)

る。なお、電子の流れ方向の下流側に位置する燃料電池 40ほど、各触媒部43A, 43Bの触媒量を多くしても良 く、また最下流の燃料電池40における触媒部43A,43B の触媒量のみを多くしてもよい。

#### [0079]

【実施例】以下、比較例とともに実施例について説明す る。

#### [0080]

【実施例1】表面に酸化チタンの光触媒層が形成された (TM-A1)」)を収容した透明容器(容積5d m³)内に、表1に示す組成の評価ガスを充填した。こ の容器に対して、光触媒層との距離が150mmとなる 部位から、当該光触媒層に波長が100mmの光が照射 されるようにしてブラックライト (ナショナル (株) 製;商品名「FL20S・SL-B」、出力20W、1 本)により、継続的に光を照射した。そして、透明容器 からガスを適宜サンプリングし、このガス中の一酸化炭 素ガス濃度および二酸化炭素ガス濃度を検知管方式によ 化を考察した。その結果を表3に示した。

### [0081]

# 【表1】

成分	со	COz	空気
濃度 [ppm]	800	10	残部

#### \* [0082]

【実施例2】本実施例においては、光触媒層に照射する 光の波長を150nmとした以外は、実施例1と同様の 条件とし、透明容器内の一酸化炭素ガス濃度および二酸 化炭素ガス濃度を検知管方式により測定し、これらのガ ス濃度の経時的な変化を考察した。その結果を表3に示 した。

18

#### [0083]

【実施例3】本実施例においては、光触媒層に照射する 触媒シート (日立金属 (株) 製;商品名「TiOMET 10 光の波長を200nmとした以外は、実施例1と同様の 条件とし、透明容器内の一酸化炭素ガス濃度および二酸 化炭素ガス濃度を検知管方式により測定し、これらのガ ス濃度の経時的な変化を考察した。その結果を表3に示 した。

#### [0084]

【実施例4】本実施例では、評価ガスの組成を表2に示 す組成にするとともに、光触媒層に照射する光の波長を 100nmとし、透明容器内のガスを適宜サンプリング して一酸化炭素ガス濃度、二酸化炭素ガス濃度および水 り測定することにより、これらのガス濃度の経時的な変 20 素ガス濃度を検知管方式により測定した。そして、これ らの各ガス濃度の経時的な変化を考察した。その結果を 表4に示した。

[0085]

【表2】

成分	со	CO2	H 2	空気
濃度	100 [ppm]	50 [ppm]	20 [mo1%]	残部

#### [0086]

【比較例1】本実施例においては、光触媒層に照射する 光の波長を300nmとした以外は、実施例1と同様の 条件とし、透明容器内の一酸化炭素ガス濃度および二酸 化炭素ガス濃度を検知管方式により測定し、これらのガ 40 ス濃度の経時的な変化を考察した。その結果を表3に示 した。

#### [0087]

【比較例2】本比較例においては、透明容器内に触媒シ ートを収容せずに、容器内ガスの各ガスの濃度の経時的 変化を考察した。評価ガスの組成は、実施例1と同様に 表1に示す組成とし、サンプリングしたガスの濃度の検 出には、実施例1と同様に検知管方式を採用した。その 結果を表3に示した。

#### [0088]

【比較例3】本比較例においては、光触媒層に照射すべ き光の波長を50nmとした以外は実施例4と同様と し、透明容器内の一酸化炭素ガス濃度、二酸化炭素ガス 濃度および水素ガス濃度の経時的な変化を考察した。そ の結果を表4に示した。

[0089]

【表3】

19

_							
時間	[hr]	0	0. 5	1. 0	3. 0	7. 0	24. 0
実施例 1	CO [ppm]	800	700	600	340	100	0
100 nm		10	600	800	1000	1000	1000
実施例 2	CO [ppm]	. 800	700	700	600	400	300
150 nm		10	600	700	900	1000	1100
実施例 3	CO [ppm]	800	800	800	800	780	700
200 nm		10	10	10	200	500	800
比較例 1	CO [ppm]	800	800	800	800	800	800
300 nm		10	10	10	—	50	50
比較例2	CO [ppm]	800 10	800	800	800 10	800 10	800 10

# [0090] 【表4】

-				
時間	[hr]	0	3. 0	24. 0
実施例 4 100 nm	CO [ppm] H <sub>2</sub> [mo1%] CO <sub>2</sub> [ppm]	100 20 50	100 20 100	50 19 200
比較例 3 50 nm	CO [ppm] H <sub>2</sub> [mo1%] CO <sub>2</sub> [ppm]	100 20 50	100 15 50	100 10 50

## [0091]

【発明の効果】以上に説明したように、本発明の一酸化 炭素の変成方法では、光触媒に照射する光の波長範囲を 40 43 イオン交換膜 200nm以下、とくに100~150nmとすること により、一酸化炭素と水素ガスとを含む混合ガスから、 水素ガスをあまり酸化することなく、一酸化炭素を選択 的に酸化(変成)することができる。

【0092】また、この変成方法を採用した燃料電池シ ステムは、改質装置において生じた一酸化炭素を効率良 く、しかも低温(低エネルギ)で除去できるため、燃料 電池システム全体としてのエネルギ効率が著しく改善さ れる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】燃料電池システムを表すブロック図である。

【図2】燃料電池が直列的に集合した燃料電池スタック の全体斜視図である。

【図3】燃料電池の分解斜視図である。

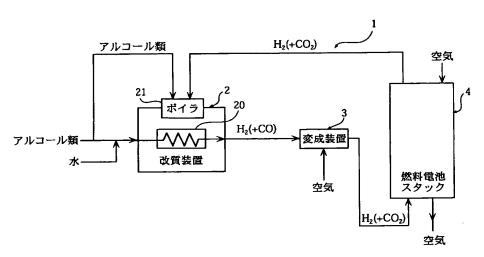
【図4】燃料電池を構成するプレートの対角線に沿っ て、当該燃料電池を断面したときの断面図である。

#### 【符号の説明】

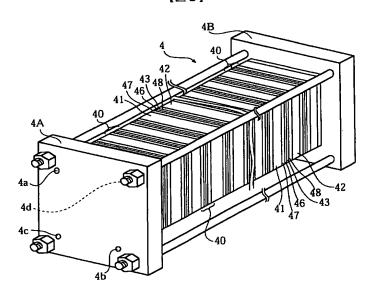
- 1 燃料電池システム
- 2 改質装置
- 3 変成装置
- 4 燃料電池スタック
- 40 燃料電池
- 41 第1のプレート
- 42 第2のプレート
- - 43A 負極触媒部
  - 43B 正極触媒部
  - 44 負極集電体
  - 45 正極集電体
  - 4.6 給水層
  - 47 第1ガスケット
  - 48 第2ガスケット

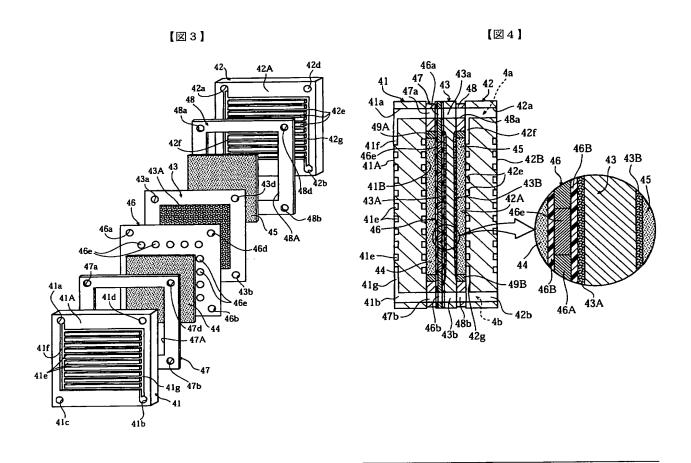
-11-

【図1】



【図2】





フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7 H O 1 M 8/10 // C O 1 B 31/20 識別記号

F I H 0 1 M 8/10 C 0 1 B 31/20 テーマコード(参考)